

COATING COMPOSITION AND PAINTED ARTICLE

Patent number: JP63264675
Publication date: 1988-11-01
Inventor: TAKAYANAGI TAKASHI; others: 03
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C09D3/49; C09D3/74; C09D3/78
- european:
Application number: JP19870312142 19871211
Priority number(s):

Abstract of JP63264675

PURPOSE: To obtain a coating composition of a one-component curing type which can give a paint film which need not be baked at high temperatures, is good in adhesion to an inorganic substrates and is excellent in weather resistance and heat resistance, by mixing a specified fluorine-containing copolymer with a specified polyfunctional organosilicon compound.

CONSTITUTION: A coating composition containing a solvent-soluble fluorine- containing copolymer having a content of fluorine originated in fluoroolefin units, $\geq 10\text{wt.}\%$ and having a curable moiety (e.g., a solvent-solution fluorine- containing copolymer containing a fluoroolefin and a vinyl ether as comonomers and having an intrinsic viscosity as measured in tetrahydrofuran at 30 deg.C, of 0.05-2dl/g and a polyfunctional organosilicon compound containing Si-bonded NCO groups (e.g., methylsilyl triisocyanate). This composition is one-component curing type, need not be baked at high temperatures, is easy in painting work and can impart excellent adhesion and excellent weathering resistance to inorganic substrates such as glass or metal without primer treatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264675

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 D 3/49

3/74

3/78

識別記号

P H R

P H V

P F P

P F H

庁内整理番号

A-7224-4J

B-7224-4J

7224-4J

7224-4J

④ 公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑬ 発明の名称 塗料用組成物および塗装物品

⑭ 特 願 昭62-312142

⑮ 出 願 昭62(1987)12月11日

優先権主張

⑯ 昭61(1986)12月19日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 昭61-301558

⑲ 発 明 者 高 柳 敬 志 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾7-21-3
 ⑲ 発 明 者 宗 像 誠 二 東京都世田谷区岡本2-24-19
 ⑲ 発 明 者 宮 崎 信 幸 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20-5
 ⑲ 発 明 者 森 脇 健 神奈川県川崎市多摩区中野島1048-1-5-606
 ⑳ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

塗料用組成物および塗装物品

2. 特許請求の範囲

(1) フルオロオレフィン単位に基づくフッ素含有量10重量%以上で且つ溶剤に可溶な、硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体、およびケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を含有する多官能性有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする塗料用組成物。

(2) 含フッ素共重合体が、フルオロオレフィン及び、ビニルエーテルを共重合して含み、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度0.05~2dl/gである溶剤に可溶な含フッ素共重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 硬化反応性部位がヒドロキシル基、アミノ基カルボキシル基、エポキシ基、シラノール基またはアルコキシシリル基である特許請求

の範囲第1項記載の組成物。

(4) フルオロオレフィン単位に基づくフッ素含有量10重量%以上で且つ溶剤に可溶な、硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体、およびケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を含有する多官能性有機ケイ素化合物を含有する塗料用組成物の硬化した塗膜を有することを特徴とする塗装物品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塗料用組成物および塗装物品に関するものである。

〔従来の技術〕

含フッ素重合体を主成分とする塗料用組成物は、アクリル樹脂などを使った一般の塗料用組成物に比較して、耐久性が格段に優れることが知られている。しかしながら、含フッ素重合体を主成分とする塗料用組成物は、溶剤に溶解し難いなど、作業性に問題があった。これらの問題点を解決した含フッ素共重合体は既に提案

されている。(特開昭53-96088号など)。これらの含フッ素共重合体を使用した塗料用組成物も知られている。(特開昭55-25318号、特開昭56-21686など)。

これらの含フッ素共重合体を使用する塗料用組成物は、ポリイソシアナートまたは、メラミン系硬化剤が使用されている。

ポリイソシアナートを用いた場合には、常温硬化型塗料とすることができるが、該塗料は二液性となり、使用時に二液を混合せねばならないという不都合があった。また、メラミン系を用いた場合には、前述の不都合は解消されるが、高温の焼付け作業が必要となり、塗装現場などで塗装できないという問題があった。従来使用されていた硬化剤は、含フッ素共重合体に比較して、耐熱性が劣るため、硬化物は含フッ素共重合体の耐熱性が十分に発揮されないということがあった。

更に、従来の含フッ素共重合体を主成分とする塗料用組成物は、ガラス、ステンレスなどの

を含有することを特徴とする塗料用組成物を提供するものである。

本発明においては、フルオロオレフィン単位に基づくフッ素原子を10重量%以上含有し、特定の有機ケイ素化合物及び通常使用される塗料用溶剤と良好な相溶性又は溶解性を有する含フッ素共重合体を使用することが重要である。フッ素含有量が余りに小さすぎる場合には、耐候性塗料のベースとしての利点が減少すると共に、組成物の施工性の改善効果が乏しくなるばかりでなく、硬化塗膜の特性の面からも好ましくない。また、フッ素原子を10重量%以上含有する含フッ素共重合体であっても、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などの如く各種溶剤に不溶性のもので、特定の有機ケイ素化合物と相溶することが

無機系基材に対し、良好な密着性を得るために、あらかじめ基材表面にプライマー処理をすることを要していた。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、従来技術の行していた前述の欠点を解決するものである。一液、二液のいずれの型でも使用でき、一液性で使用しても焼付の必要なく硬化塗膜を得ることができ、かつ、ガラスあるいはステンレスの如き無機質基材に対し、プライマー処理を施すことなく、優れた密着性を与え、かつ、優れた耐候性を与える塗料用組成物を提供することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、フルオロオレフィン単位に基づくフッ素含有量10重量%以上で且つ溶剤に可溶性、硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体、およびケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を含有する多官能性有機ケイ素化合物

を含有することを特徴とする塗料用組成物を提供するものである。通常は、本発明における特定の含フッ素共重合体のフッ素含有量は、10~70重量%、好ましくは15~50重量%程度の範囲から選定され得る。

本発明における含フッ素共重合体としては、組成物施工工程における操作の簡便性、硬化塗膜の機械的特性等の面から付加重合体系のものが好ましく採用可能であり、また、特定の有機ケイ素化合物との反応性等の面から、ヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、酸アミド基、エステル基、不飽和結合、活性水素、ハロゲン、メルカプト基、シラノール基、アルコキシシリル基等の官能基を含有するものが採用される。特にヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、酸アミド基、または活性水素を含有するものが好ましい。

本発明において、好適な付加重合体の典型例としては、ポリビニリデンフルオリド、テトラ

フルオロエチレン-プロピレン共重合体、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、さらにはテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンあるいはヘキサフルオロプロピレンのごときフルオロオレフィンと、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、アクリロイル化合物あるいはメタアクリロイル化合物のごときエチレン性不飽和化合物との共重合体等が挙げられるが、高フッ素含有量で溶剤可溶な付加重合体という点でフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体、フルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体が好ましく採用可能である。

本発明において好適に使用可能なフルオロオレフィン-エチレン性不飽和化合物系共重合体としては、フルオロオレフィンおよびエチレン性不飽和化合物に基づく単位をそれぞれ30~70%および70~30モル%含有し、未硬化状態でテトラヒドロフラン中で30℃で測定される固有粘

た水素の一部又は全部がフッ素に置換されたものであってもよい。また、エチレン性不飽和単量体は、単独または二種以上が共重合していてもよい。

本発明における含フッ素共重合体は、前述のごとき硬化反応性部位を有する。かかる硬化反応性部位は次に示す方法などにより導入可能である。ヒドロキシアリルビニルエーテル、ヒドロキシアリルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル、アミノアリルビニルエーテル、アミノアリルアリルエーテル、カルボキシアリルアリルエーテル、アクリル酸、メタアクリル酸、ビニルシラン誘導体のごとき硬化反応性部位含有エチレン性不飽和化合物を共重合せしめる方法、重合後加水分解可能なエステル結合を有するエチレン性不飽和化合物を共重合せしめた後、加水分解させてヒドロキシル基またはカルボキシル基を形成せしめる方法、ヒドロキシル基含有含フッ素共重合体に無水コハク酸などの多価塩

度が0.05~2.0dl/g程度のものが例示される。好ましいフルオロオレフィン成分としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンなどの炭素数2~4程度のフルオロオレフィンが採用され、特に、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。かかるフルオロオレフィンは、単独または二種以上が共重合していてもよい。また、好ましいエチレン性不飽和化合物としては、フルオロオレフィンとの共重合性が優れることから、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステルが採用される。中でも、炭素数2~15程度の直鎖状、分岐状もしくは脂環状のアルキル基を含有するアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、アルキルアリルエーテル、アルキルアリルエステルが好ましい。これらのエチレン性不飽和化合物は、炭素に結合し

塩酸無水物を反応させてカルボキシル基を形成する。ヒドロキシル基含有フッ素共重合体にイソシアネートアルキルアクリレートを反応させて不飽和結合を形成するなどの高分子反応により硬化反応性部位を導入する方法などが例示される。

上記特定の含フッ素共重合体中の硬化反応性部位の含有割合は、適宜変更可能であるが、あまりに少なすぎると、架橋反応が充分進行せず、架橋密度があがり難いので、強靱な塗膜が得られ難くなり、また、余りに多すぎると、架橋密度が大きくなりすぎ、得られる塗膜は脆くなってしまうし、硬化反応に伴う収縮応力も大きくなるので、基材に対する密着力が小さくなる。したがって、通常は、硬化反応性部位含有単位の含有量として、0.5~40モル%程度、好ましくは1~30モル%程度の範囲から選定され得る。また、硬化反応性部位がヒドロキシル基の場合には、含フッ素共重合体の水酸基価が2~200程度、好ましくは5~150程度の範囲

となるように、硬化反応性部位の含有割合を選定しても良い。

かかる含フッ素共重合体は、所定割合の単量体混合物に重合媒体の存在下または非存在下に重合開始剤あるいは電離性放射線等の重合開始源を作用せしめて共重合反応を行わしめることによって製造可能である。


本発明における多官能性有機ケイ素化合物としては、一般にシリルイソシアナートと呼ばれている化合物が採用される。かかる有機ケイ素化合物は1分子中に少なくとも1つのケイ素に直接結合したイソシアナート基を有していることが必須である。このイソシアナート基は、本発明にいう官能性基の1つである。かかる基の他に前記硬化反応性部位と反応し得る官能性基または、加水分解などにより前記硬化反応性部位と反応し得る官能性基に転換する基を有していてもよい。かかる官能性基としてはケイ素に直接結合した加水分解可能な基たとえば、アルコキシ基などが挙げられる。多官能性有機ケイ


素化合物は、上記イソシアナート基を含めて少なくとも2個の官能性基を有していることが必要である。即ち、少なくとも2個のイソシアナート基を有している場合、他の官能性基はなくてもよく、1個のイソシアナート基を有している場合、他の官能性基を少なくとも1個有する。かかる多官能性有機ケイ素化合物としては一般式 $R_p-Si(-N=C=O)_p$ で表わされる化合物が好ましく採用される。pは1~4の整数であり、Rは複数存在する場合(pが1あるいは2の場合)複数のRは異なってもよい。Rはアルコキシ基などの加水分解可能な基であるか、それ以外の有機基を表わす。pが1の場合、3個のRの内少なくとも1つは加水分解可能な基である必要がある。Rが加水分解可能な基である場合、それはアルコキシ基が好ましいが、これに限られずアシルオキシ基などの他の加水分解可能な基であってもよい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基、特にメトキシ基あるいはエトキシ基が好ましい。Rが加水

分解可能な基でない場合、それはケイ素原子に結合する炭素原子を有する有機基、例えばアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基等が好ましい。

好ましくは、炭素数18以下のアルキル基あるいはアルケニル基、または置換基を有していてもよいフェニル基やベンジル基が採用される。

最も好ましくは、炭素数4以下のアルキル基またはフェル基が採用される。具体的には、たとえばシリルトetraイソシアナート： $Si(N=C=O)_4$ 、メチルシリルトリイソシアナート： $CH_3Si(N=C=O)_3$ 、ブチルシリルトリイソシアナート： $C_4H_9Si(N=C=O)_3$ 、オクチルシリルトリイソシアナート： $C_8H_{17}Si(N=C=O)_3$ 、メトキシシリルトリイソシアナート： $CH_3OSi(N=C=O)_3$ 、エトキシシリルトリイソシアナート： $C_2H_5OSi(N=C=O)_3$ 、フェニルシリルトリイソシアナート： $Si(N=C=O)_3$ 、

 $Si(N=C=O)_3$ 、ビニルシリルトリイソシアナート： $CH_2=CHSi(N=C=O)_3$ 、

ジメチルシリルジイソシアナート： $(CH_3)_2Si(N=C=O)_2$ 、メチルフェニルシリルジイソシアナート： $Si(CH_3)(N=C=O)_2$ 、ジメトキシシリルジイソシアナート： $(CH_3O)_2Si(N=C=O)_2$ 、ジブトキシシリルジイソシアナート： $(C_4H_9O)_2Si(N=C=O)_2$ などが例示される。

かかる多官能性有機ケイ素化合物としては、pが2以上すなわちケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を2個以上有するものが反応性が優れるため好ましく採用される。また、多官能性有機ケイ素化合物としてpが4すなわちケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を4個有するものは、硬化時間が極めて短いため、塗装方法によっては、極めて作業性が悪くなる可能性がある。硬化速度および塗装作業性の面から、pが3、すなわちケイ素原子に直接結合したイソシアナート基を3個有する化合物のみの使用または、pが2~4である。すなわち、ケイ素原子に直接結合したイソシアナート

基を2～4個有する化合物の混合物を使用することが好ましい。

また、これら多官能性有機ケイ素化合物のイソシアナート基が適当な有機基によりブロックされた化合物も、耐熱性、基材との密着性は優れるが、塗膜形成時に焼付作業を必要とするため好ましいとはいえない。即ち、上記イソシアナート基としては、ブロックされていないフリーのイソシアナート基が好ましい。

本発明において、多官能性有機ケイ素化合物は単独または二種以上の併用であってもよく、また部分縮合されたものを使用してもよい。

本発明の組成物において、前記硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体に対して多官能性有機ケイ素化合物は過剰当量配合される。すなわち、N個の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体1モルに対し、n個の官能性基を有する多官能性有機ケイ素化合物が N/n モルを超える量配合される。好ましくは n' 個のイソシアナート基を有する多官能性有機ケイ素化合物が

る。また、通常の含フッ素共重合体と多官能性有機ケイ素化合物を使用した場合、前者に対する後者の配合量は重量比で1/100～100/1程度が好ましい。特に好ましくは、5/100～40/100（すなわち、含フッ素共重合体100重量部当り多官能性有機ケイ素化合物5～40重量部）であることが基材に対する密着性、耐熱性の面から望ましい。

硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体に多官能性有機ケイ素化合物を配合した場合、イソシアナート基の高い反応性により単なる混合によってもイソシアナート基が硬化反応性部位に反応する。加熱することあるいは触媒を使用することなどによって、イソシアナート基の硬化反応性部位への反応をより積極的に行ってもよい。反応生成物は、多官能性有機ケイ素化合物に由来する官能性基（イソシアナート基や加水分解可能な基）を有する。従って、この官能性基は新たな硬化反応性部位となる。この硬化反応性部位は水と反応し得る。例えば、2個の

N/n' モルを超える量配合される。しかし、イソシアナート基は硬化反応性部位と容易に反応するので、配合量が N/n' モルに近づくほど含フッ素共重合体の架橋が進行し、高粘度の生成物が生成するとともに最終的な塗料組成物の硬化の際に必要な反応性基が少なくなる。従って、より好ましい多官能性有機ケイ素化合物の配合量の下限は $N/(n-1)$ モルであり、特に $N/(n'-1)$ モルが好ましい。多官能性有機ケイ素化合物をNモル配合した場合、含フッ素共重合体の硬化反応性部位1個当たり平均1分子の多官能性有機ケイ素化合物が反応し、その部分に $(n-1)$ 個の官能性基が残る。更に、Nモル以上の多量の多官能性有機ケイ素化合物を配合するとその過剰分は未反応として残る。この未反応分は、少ないことが好ましいが、塗料の硬化の際水分などが硬化剤と反応して硬化するので未反応分の存在は特に不都合というわけではない。好ましくは、多官能性有機ケイ素化合物の配合量は約10モル%過剰量程度以下が採用され

イソシアナート基が水と反応してウレア結合を生じる。加水分解可能な基は水と反応してシラノール基となり、2個のシラノール基が反応してシロキサン結合を生じる。従って、本発明の塗料組成物は空気中の水分により硬化することができる。このようなタイプの塗料はいわゆる一液硬化型の塗料である。また、水以外の硬化剤、たとえばポリオールやポリアミンなどを使用して硬化させることもできる。特に、本発明の組成物は、上記のような一液硬化型の塗料用として使用されるものであることが好ましい。また、一液硬化型の塗料用とする場合、塗料組成物の粘度などの変化が少ないように、含フッ素共重合体と多官能性有機ケイ素化合物はあらかじめ十分に反応させておくことが好ましいが、N個の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体1モル当りNモル以上の多官能性有機ケイ素化合物を配合した場合には、単に混合するだけであってもゲル化をおこすことはない。なお、多官能性有機ケイ素化合物がブロック化イ

ソシアナート基を有する場合これを含フッ素重合体にあらかじめ反応させておく必要はなく、単なる混合物であってもよい。

本発明の組成物は溶剤を含有していることが塗装作業の容易性などの理由から好ましい。かかる溶剤としては、種々の溶剤が使用可能であり、キシレン、トルエンのごとき芳香族炭化水素類、酢酸ブチルのごときエステル類、メチルイソブチルケトンのごときケトン類、ジエチルセロソルフのごときグリコールジエーテル類などに加えて、市販の各種シンナーも採用可能であり、これらを種々の割合で混合して使用することも可能である。かかる有機溶剤は被塗物の状態、蒸発速度、作業環境などを勘案して適宜選定することが望ましい。

本発明の塗料用組成物の調合に際しては、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミツ、三本ロール、ニーダーなどの通常の塗料化に用いられる種々の機器を用いることができる。この際、顔料、分散安定剤、粘度

一液硬化性が保たれると考えられる。また本発明の組成物により得られる硬化体は、架橋構造が安定な構造であるため耐熱性、耐候性が極めて優れていると考えられる。また、かかる架橋構造は、ガラス、ホーローなどSiO₂を主成分とする基材に対し、親和性が高いため、基材との密着性が高くなると考えられる。さらに、本発明の組成物の硬化機構は、ガラスの表面あるいは金属表面の酸化層に存在する-OH基と化学的に結合するものであるため、ガラス、金属などの基材に対し、極めて優れた密着性が得られるものと考えられる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例により本発明は何ら限定されるものでない。

なお、以下の実施例及び比較例において行われた試験は、次の通り行った。

[耐熱試験]

試験片を180℃で8時間加熱した。加熱後の

調剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、合成樹脂またはその前駆体などを添加することもできる。また、調合に際しては、湿気など、水分の存在を極力避けるようにすることが好ましい。水分の存在下に調合するとゲル化が進行し、塗料としての使用が難しくなることがある。

本発明の塗料用組成物は、常温乾燥で用いても硬化速度が速く、短時間で塗膜となるが、さらに短時間で溶剤除去および硬化を行なわせるため、加熱乾燥を用いてもよい。

また、本発明の塗料用組成物は、ガラス、金属などの無機基材に限られず、有機基材にも適用することができ、耐候性の優れた塗装物品を提供することができる。

[作用]

本発明の組成物の硬化機構は、必ずしも明確ではないが、硬化剤が、空気中の水分の作用により、加水分解などの反応を起し、架橋が進行すると考えられる。従って、本発明の組成物は

イエローインデックスをスガ試験機社製3Mカラーコンピューターにて測定し、加熱前との差を ΔY とした。

[密着性試験Ⅰ]

試験片を20時間煮沸後、塗膜にカッターナイフでゴバン目状の切りすじ(1mm四方×100個)を入れた後、セロテープを強く押しつけた。その後、セロテープを引き剥し、塗膜の残ったますめの数Xを数え、 $X/100$ とした。

[密着性試験Ⅱ]

試験片の塗膜にカッターナイフでゴバン目状の切りすじ(1mm四方×100個)を入れた後、セロテープを強く押しつけた。その後、セロテープを引き剥し、塗膜の残ったますめの数Xを数え、 $X/100$ とした。

[耐溶剤試験]

試験片の塗膜上をキシレンを含んだガーゼで強くこすり、塗膜の状態を観察した。塗膜が溶解を起すまで繰り返し、その回数を数えた。本試験は200回迄行ない、まだ塗膜の溶解が認め

られないときは >200 とした。

〔貯蔵安定性〕

含フッ素共重合体、硬化剤、溶剤および場合によっては硬化触媒からなる混合物を密封状態で室温で放置し、かかる混合物が硬化するまでの時間を測った。

〔耐候性試験〕

サンシャインウエザーオーメーター4000時間照射後の光沢保持率(%)を測定した。

実施例1

クロロトリフルオロエチレン/シクロヘキシルビニルエーテル/エチルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテルに基づく単位がそれぞれ52.5/19.5/26.3/11.7(重量%)で含有されており、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.20dl/gである含フッ素共重合体100重量部、硬化剤としてメチルシリルトリイソシアナート15重量部をトルエン250部に混合した。かかる混合物を厚さ2.5mmのガラス板上へフィルムアブリケータにより乾燥膜

エーテル(共重合体組成は、実施例1の含フッ素共重合体のモル比と同等)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例4

含フッ素共重合体成分として、ヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてアミノエチルビニルエーテル(共重合体組成は、実施例1の含フッ素共重合体のモル比と同等)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例5

含フッ素共重合体成分として、ヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてエチルビニルシランジオール(共重合体組成は、実施例1の含フッ素共重合体のモル比と同等)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例6

含フッ素共重合体成分として、ヒドロキシブ

チル25 μ となるよう塗布し、室温で1日間放置し、硬化させ、試験片を得た。該試験片を用いて前述の各試験を行なった結果を表1に示した。

比較例1~2

表1に示した硬化剤、その量及び硬化条件で行なう以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例2

含フッ素共重合体成分としてヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてカルボキシエチルビニルエーテル(共重合体組成は、実施例1で用いた含フッ素共重合体における組成と、モル比が同一になるよう調整した)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

実施例3

含フッ素共重合体成分として、ヒドロキシブチルビニルエーテルに代えてグリジジルビニルチルビニルエーテルに代えてトリメドキシビニルシラン(共重合体組成は、実施例1の含フッ素共重合体のモル比と同等)とした以外は実施例1と同様にして試験片を得た。その試験片を用いた試験結果を表1に示した。

表 1

実施例	含フッ素共重合体の硬化反応性部位	硬化剤	硬化剤量 (重量部)	貯蔵 安定性	硬化条件	耐熱試験 (ΔY)	密着性試験 I	耐溶剤試験	耐候性 試験
実施例1	-OH	メチルトリイソシアナート	15	3ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	98
比較例1	-OH	コロネート EH ¹⁾	20	8時間	室温×1日	60	0/100	2	92
比較例2	-OH	サイメル 303 ²⁾	6	3ヶ月	140℃× 30分	40	0/100	>200	- ⁴⁾
実施例2	-COOH	メチルトリイソシアナート	15	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	94
実施例3	$\begin{array}{c} -CH-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	メチルトリイソシアナート	15	3ヶ月	室温×1日	7	100/100	>200	98
実施例4	-NH ₂	メチルトリイソシアナート	15	3ヶ月	室温×1日	12	100/100	>200	98
実施例5	-SiOH	メチルトリイソシアナート	15	3ヶ月	室温×1日	8	100/100	>200	97
実施例6	-SiOCH ₃	メチルトリイソシアナート	15	6ヶ月	室温×1日	9	100/100	>200	96

- 1) イソシアナート系硬化剤(日本ポリウレタン社製)、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート7ppmを添加した。
- 2) メラミン樹脂(三井東圧製)、触媒としてキャタリスト6000(商品名:三井東圧製)0.5重量部を添加した。
- 3) 耐候性試験片のみ硬化条件を室温×7日とした。
- 4) 耐候性試験中に塗膜が剥離した。

実施例7～10

表2に示す硬化剤を用いる他は、実施例1と同様にして試験片を得た。この試験片を用いた試験結果を表2に示した。

実施例11

含フッ素共重合体として、クロロトリフルオロエチレン/シクロヘキシルビニルエーテル/エチルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテルに基づく単位をそれぞれ56/10/10/24(重量%)で含有する含フッ素共重合体を、キシレン中、トリエチルアミン存在下に無水コハク酸と反応させ、ヒドロキシブチルビニルエーテルに基づく単位のヒドロキシル基の10モル%をカルボキシル基に変性せしめたものを用いる他は実施例1と同様にして試験片を得た。この試験片を用いた試験結果を表2に示した。

実施例12

含フッ素共重合体として、テトラフルオロエチレン/ヒドロキシエチレンアリルエーテル/

エチルビニルエステルに基づく単位をそれぞれ62/12/26(重量%)で含有する含フッ素共重合体を用いる他は実施例1と同様にして試験片を得た。この試験片を用いた試験結果を表2に示した。

実施例13

含フッ素共重合体として、ヘキサフルオロプロピレン/グリシジルビニルエーテル/プロピレンに基づく単位をそれぞれ70/12/18(重量%)で含有する含フッ素共重合体を用いる他は実施例1と同様にして試験片を得た。この試験片を用いた試験結果を表2に示した。

表 2

実施例	含フッ素共重合体の硬化反応性部位	硬化剤	硬化剤量 (重量部)	貯蔵 安定性	硬化条件	耐熱試験 (ΔY)	密着性試験 I	耐溶剤試験	耐候性 試験
実施例7	-OH	メチルシリル イソシアナート	2 3	3ヶ月 以上	室温×1日	6	-	50	-
実施例8	-OH	シリルトライ イソシアナート	1 1	10分	室温×1日	8	100/100	>200	-
実施例9	-OH	メキシシリル イソシアナート	1 7	5ヶ月	室温×1日	7	100/100	>200	90
実施例10	-COOH	オクチルメキシ イソシアナート	2 0	4ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	91
実施例11	-OH -COOH	メチルシリル イソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	93
実施例12	-OH	メチルシリル イソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	5	100/100	>200	97
実施例13	$\begin{array}{c} -CH-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	メチルシリル イソシアナート	1 5	3ヶ月	室温×1日	6	100/100	>200	100

実施例14

実施例1の含フッ素共重合体100重量部、メチルシリルトリイソシアナート15重量部およびキシレン100重量部を均一に混合し、脱脂処理をしたステンレス板上に塗布し、室温で1日硬化させて試験片を得た。この試験片を用いた密着性試験IIの結果は100/100であった。また、この試験片を2時間煮沸した後の密着性試験IIの結果も100/100であった。

比較例3

実施例1の含フッ素共重合体100重量部、イソシアナート硬化剤（日本ポリウレタン社製、コロネートEII）18.5重量部、ジブチル錫ジラウレート 7×10^{-3} 重量部およびキシレン150重量部を均一に混合し、脱脂処理したステンレス板上に塗布し、室温で7日硬化させて試験片を得た。この試験片を用いた密着性試験IIの結果は20/100であり、2時間煮沸した後は0/100であった。

【発明の効果】

本発明の組成物は、一液で硬化し、かつ高温での焼付作業を必須としないため、塗装作業を極めて容易にするという効果を有する。また、ガラスや金属などの基材に極めて優れた密着性を示し、かつ、耐候性が十分であり耐熱性が極めて優れているという効果を有する。更には、硬化時間が短時間であるという効果も有する。

また、本発明の塗装物品は、塗膜と物品間の剥離もなく、長期にわたって光沢が保持されるものである。

代理人（弁理士） 内田 明
代理人（弁理士） 萩原 亮
代理人（弁理士） 安西 篤夫
代理人（弁理士） 平石 利子